

衝撃波管による二,三の炭化水素の高温反応の研究

著者	小池 亨
号	781
発行年	1985
URL	http://hdl.handle.net/10097/11730

氏 名 小 池 亨

授 与 学 位 工 学 博 士

学位授与年月日 昭和 60 年 5 月 8 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 5 条第 2 項

最 終 学 歴 昭和 44 年 3 月

東北大学工学部応用化学科卒業

学 位 論 文 題 目 衝撃波管による二、三の炭化水素の高温反応の研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 天野 杲

東北大学教授 斎藤正三郎

論 文 内 容 要 旨

アルカン類の熱分解は、ナフサからオレフィン類を得る場合や、燃料としてアルカン類を用いる場合に見られる重要な過程であり、省資源、省エネルギーを目的として多くの研究がおこなわれてきた。アルカン類の熱分解を表す反応機構は、これまでも多数発表されているが、おもに 1000 K 以下の温度域で、しかも、数%以下の低分解率の条件下で得られたものである。実際に工業的に使われる条件や、燃焼の条件に合わせるためには、高温、高分解率の下での知見を得なければならない。

本研究は、衝撃波管が気体反応の研究において極めて優れていることに着目し、衝撃波管によりプロパン、n-ブタン、および iso-ブタンの熱分解をおこない、従来信頼性に乏しかった 1300 K 以上の温度域におけるこれらのアルカンの単分子分解の速度定数と熱分解を表す反応機構を明らかにしたものである。また、実験結果を解析する方法として、計算機によるシミュレーションの方法が有効であることも明らかにした。すなわち、計算機シミュレーションにより、起こりうるすべての素過程を考慮した多数の素反応からなる反応機構を扱うことができた。本論文は、これらの成果をまとめたもので以下に概説する 5 章からなる。

第 1 章は、緒論である。研究の目的と背景を明らかにした。

第 2 章では、衝撃波管の動作原理を検討し、衝撃波管により容易に高温が得られ、しかも器壁の影響の少ない状態で反応を測定できる点から、他の化学反応器に比べ、気体反応を調べるのに極め

で優れていることを明らかにした。衝撃波管とは、長い管を隔膜で高压室と低压室の二室に分けたもので、両室を真空排気し、低压室に試料気体を充填し、高压室に駆動気体を導入し、隔膜を破裂させるといふ順に操作される。衝撃波は、駆動気体が急激に低压室に流れ込むことにより発生するもので、その断熱圧縮により、試料気体を高温にすることができる。このような衝撃波管の特性は、化学反応を扱った従来の研究を調べた結果からもうらぎられた。すなわち、気体反応の素過程について、高温下での結果そのもの、あるいは、低温域の結果と結びつける事により、反応論的に新しい事実が得られている。

第3章は、作成した衝撃波管と測定装置を明らかにし、実験をおこなう上で必要な基礎的事項をまとめたものである。高温でのアルカン類の熱分解の研究で従来用いられてきた単一パルス衝撃波管法は、衝撃波加熱後の試料気体の組成を求め反応を解析する方法であるが、衝撃波加熱後の経過時間が長いため、試料気体の流れとともに発生する境界層の影響で、実際の反応温度が、計算で見積もった値とは異なるという問題がある。これにかわり、より信頼度の高い結果を得るために、反応種の濃度変化を経過時間の関数として測定できる吸光法を用いた。吸光法は、試料気体に直接触れることなく目的とする化学種の濃度を測定することができ、しかも、適切な波長域の光を発する光源を用いれば、ラジカルの濃度変化も容易に測定できる点で有利である。また、応答速度の速い測定器機を選択できるため、高速反応を測定するのに適している。吸光法が適用できる衝撃波管と測定装置を作成し、それぞれの構成と特徴を明らかにした。作成した衝撃波管は、200～300 μs 以上の反応時間が確保でき、吸光法が適用できるよう低压室に観測窓を備えたものである。実際には、衝撃波速度と吸光変化を測定した。衝撃波による温度は、衝撃波速度から計算で求めた。

第4章は、本論文の中核であり、第3章に記載した衝撃波管と測定装置によりおこなったプロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタンの熱分解の結果を計算機シミュレーションで解析し、それぞれの単分子分解の速度定数と熱分解を表す反応機構を明らかにしたものである。

プロパンの熱分解を、3.39 μm のHe-Neレーザー光の吸収変化から測定し、反応機構を求めた例を示す。図1は、得られたオシログラムの代表的なものである。この図で、 t_1 、 t_2 は、それぞれ入射衝撃波、反射衝撃波が観測窓に達した時を示す。時間 t_2 を反応の開始時間とし、これより t だけ経過した後の吸光度 ΔI_t を求め、次式により、吸光率 A_t を計算した。

$$A_t = \log_{10} (I_0 / (I_0 - \Delta I_t)) \quad (1)$$

ただし、 I_0 は、入射光強度を示す。

反応機構を仮定し、計算機によるシミュレーションをおこなえば、反応に関与する化学種の濃度変化が得られるが、これを次式により吸光率 A_t にかえ、式(1)と直接比較出来るようにした。

$$A_t = \sum [C_i]_t a_i(T) b \quad (2)$$

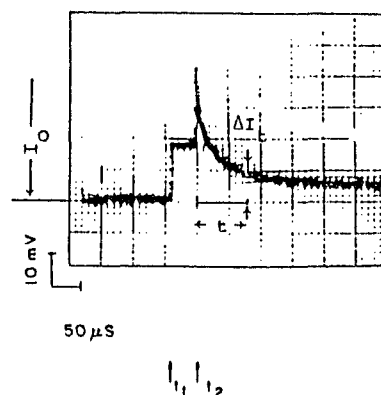


図1

ただし, $[C_i]_t$ は, 化学種 i の時間 t における濃度, $a_i(T)$ は, 同じく吸光係数, b は, 光路長を示す。プロパンおよび本実験の温度域における主な生成物, メタン, エチレン, アセチレン, エタン, プロピレンの計 6 種による吸光を考慮した。これらの吸光係数の値には, 文献値または実測値を用いた。ただし, メチルラジカルは, このレーザー光を吸収しないことが確認されている。計算機シミュレーションに用いたプログラムは, Gardiner 等がまとめたものであり, 数値積分に Gear 法を用いている。

実測値とシミュレーションによる二種の A_t , あるいは, A_t から導いたパラメータが一致すれば, 仮定した反応機構が正しいと結論出来る。本研究では, プロパンの単分子分解の速度定数を得ることを目的として, 次のようなパラメータ k_{98} を検討した。

$$k_{98} = (dA_t/dt)_{0.98 A_0} A_0^{-1} \quad (3)$$

図 2 に示すとおり, k_{98} を Arrhenius プロットし, 実験値とシミュレーションによる値を比較した。破線は, Lifshitz 等が考えた反応機構 (表 1 で * 印を付け表したもの) によるシミュレーションの結果である。この反応機構は, 単一パルス衝撃波管法で得たプロパンの 1250 K 付近の実験結果を説明できるものであるが, より高温でおこなわれた本実験の結果に対しては, 満足できるものではなかった。この反応機構を,

- 1) 生成物がさらに分解する過程を加える。
- 2) 本実験の温度域で成り立つ速度定数を用いる。
- 3) ラジカルによる反応を多数考える。

等により表 1 のように改良して, シミュレーションによる結果が, 実線で表せるようにした。表 1 の反応機構により, A_t が反応開始時の値の 90% になった時間も再現する事ができた。

表 1 に示す反応機構のように, 素反応の数が大きくなると各素反応が反応全体にどのように寄与しているか知るのは困難である。ここでは, 次式で得られる各素反応毎の PS 値の大小から, その寄与を見積もった。これを感度検定と称す。

$$PS = \log_{10} (k_{98}'/k_{98}) / \log_{10} (5 \text{ または } 0.2) \quad (4)$$

ただし, k_{98}' は, 各素反応の速度定数の値を変えたときに得られるものである。PS 値の大きい素反応は, No. 1~5, 8~10, 24, 27,

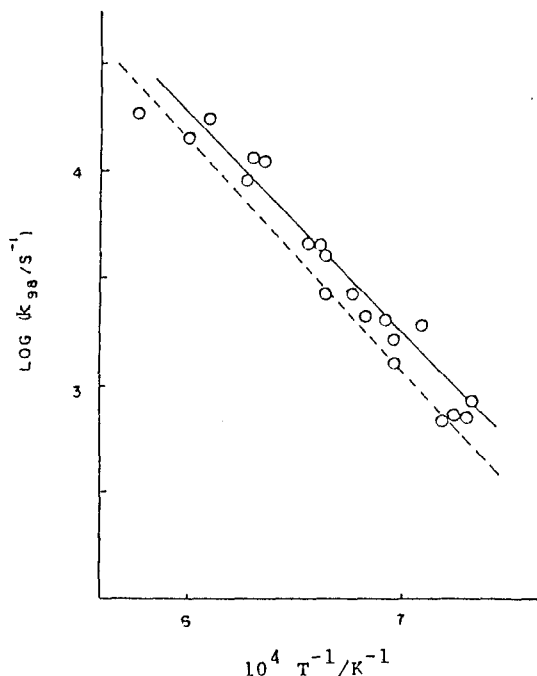


図 2

表 1

 $k = A \exp(-E/RT)$ (cm, mol, s, and kJ units)

Reaction	log A	E	Reaction	log A	E
1) $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_6^*$	12.9	0.	22) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	14.1	39.
2) $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{i-C}_3\text{H}_7^*$	12.6	43.	23) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}^*$	15.3	126.
3) $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{n-C}_3\text{H}_7^*$	12.6	43.	24) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	13.6	0.
4) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{i-C}_2\text{H}_5^*$	13.8	34.	25) $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$	12.9	167.
5) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{n-C}_2\text{H}_5^*$	13.8	34.	26) $\text{CH}_3 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	12.	96.
6) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{i-C}_3\text{H}_7$	10.7	43.5	27) $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	12.	0.
7) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{n-C}_3\text{H}_7$	10.7	43.5	28) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$	12.3	0.
8) $\text{i-C}_3\text{H}_7 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5^*$	12.	144.	29) $\text{CH}_4 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	17.5	379.
9) $\text{n-C}_3\text{H}_7 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5^*$	13.8	139.	30) $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$	14.9	63.
10) $\text{i-C}_3\text{H}_7 = \text{H} + \text{C}_3\text{H}_6^*$	14.3	173.	31) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{M}$	17.4	332.
11) $\text{n-C}_3\text{H}_7 = \text{H} + \text{C}_3\text{H}_6^*$	13.8	159.	32) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	17.6	411.
12) $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	16.1	359.	33) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$	14.8	269.
13) $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{H} + \text{C}_3\text{H}_5$	15.	368.	34) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	15.7	96.
14) $\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_5$	10.3	30.	35) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	12.	31.
15) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_5$	11.	29.	36) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3$	12.7	10.
16) $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_5$	11.	34.	37) $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	13.5	0.
17) $\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_5$	12.4	4.6	38) $\text{H}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{H} + \text{M}$	12.35	389.
18) $\text{C}_3\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	13.5	152.	0.5 log T		
19) $\text{C}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_5$	11.4	0.	39) $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	13.	0.
20) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M}^*$	11.3	668.	40) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$	13.	0.
	25.26 log T		41) $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	11.	42.
21) $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	- 0.26 +	35.	42) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3$	12.	46.
	+ 4.0 log T		43) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	13.	0.
			44) $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	13.	0.

39, 40 であった。

同様に、メチルラジカルが大きな吸収をする 216 nm の紫外光の吸収変化を測定し、プロパン、n-ブタンおよび iso-ブタンの単分子分解の速度定数とそれぞれの反応機構を求めた。

これらの単分子分解の速度定数から、本実験の条件下での各アルカンの熱分解が、圧力に依存して変わる漸下領域で起きており、類似の反応機構で説明出来ることが分かった。すなわち、各アルカンの単分子分解が最も大きく熱分解に影響を与え、生成したラジカルによる反応も熱分解を促進または抑制する過程として重要であった。なお、本実験条件下では、熱分解の進行につれ生成するオレフィン類による熱分解の抑制効果は認められなかった。さらに、各素反応の反応全体における役割を検討するために、感度検定が極めて有効であることも明らかにした。この方法で、従来困難であった各素反応の役割を予想することが出来た。

第 5 章は、総括である。

本研究により、アルカンの熱分解を定量的に説明できる上限温度を、これまでの 1200~1300 K から、1600 K 付近にすることが出来た。

審 査 結 果 の 要 旨

アルカン類を主成分とする炭化水素の熱分解過程は、工業原料であるオレフィン類およびアセチレンを製造するプロセスや、燃料としてアルカン類が燃焼する場合に見られる重要な高温気体反応であり、その機構説明およびデータ集積は不可欠である。アルカン類の熱分解に関する従来の研究は、主として1000 K以下の温度域に限られ、かつ数%以下の低分解率のもとで得られたものが多い。しかし、工業プロセスの分解条件や燃焼反応の条件に適合させるためには、より高温、高分解率のもとでの知見が不可欠である。本論文は、衝撃波管が高温下の気体反応の研究に極めて優れた特徴を有することに着目し、これを用いてプロパン、*n*-ブタン、および*iso*-ブタンの熱分解反応を詳細に検討し、従来信頼性の乏しかった1300 K以上の温度域における熱分解機構を明らかにしたもので、全編5章より成る。

第1章は緒論である。

第2章では、容易に高温が達成でき、しかも器壁の影響の少ない状態で反応を測定、解析できる化学衝撃波管の動作原理を述べ、他の気体化学反応器との比較検討を通して本研究の手法上および実験条件上の特徴を明らかにしている。

第3章は、化学衝撃波管の設計および作成した衝撃波管と測定装置の詳細を述べたものである。特に化学的計測に関して、反応種の濃度変化を実時間で測定できる吸光法を提案し、装置化している。これによれば、試料気体をサンプリングすることなく反応過程の追跡が可能であり、しかも妥当な波長域の光源を用いることにより、ラジカル等の不安定中間体の濃度変化が容易に検出できるという利点を有する。

第4章では、プロパン、*n*-ブタン、および*iso*-ブタンの三種について、高温下での単分子分解の速度定数を求め、各熱分解過程の反応機構を明らかにしている。すなわち、分解過程における各種生成物をマイクロ秒オーダーの時間スケールで追跡し、温度をパラメーターとして化学種の濃度変化を求め、単分子分解の速度定数を求めるとともに、反応機構を仮定した計算機シミュレーションによりその濃度変化を再現し、反応機構の推定をおこなっている。これによれば、アルカンの単分子分解が先行し、これが最も大きく分解過程に影響を与えるが、生成したラジカルによる二次的な反応も分解反応を促進または抑制する過程として無視できない。これらの機構論的検討を44の素反応を取り込んだ計算機シミュレーションと、シミュレーション結果を評価する感度検定により定量的におこなうことができることを明らかにしている。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、高温下でのアルカン類の熱分解過程について、有用な基礎データを与え、とともに熱分解の反応機構を明らかにしたもので、応用化学ならびに化学工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。